

PAT-NO: JP411240106A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11240106 A

TITLE: LAMINATE OF HEAT-RESISTANT FILM IMPROVED IN ADHESION

PUBN-DATE: September 7, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMAGUCHI, HIROAKI

N/A

OZAWA, HIDEO

N/A

WATAKABE, HIDEJI

N/A

ABU, TOSHIHIKO

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

UBE IND LTD

N/A

APPL-NO: JP10212345

APPL-DATE: July 28, 1998

INT-CL (IPC): B32B015/08, B29C041/12 , B32B009/00 , B32B027/34 ,
C08K003/08
 , C08L079/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal or metal oxide laminate of a heat-resistant film improved in adhesion not requiring complicated operation such as discharge treatment.

SOLUTION: A laminate of a heat-resistant film improved in adhesion is obtained by directly laminating a metal or metal oxide to the single surface or both surfaces of a heat-resistant film containing 1-1,000 ppm of aluminum and completed in heat treatment to be improved in adhesion. The heat-resistant

film is a polyimide film formed from an aromatic tetracarboxylic acid residue and an aromatic diamine residue. The lamination of this metal or metal oxide is performed by a physicochemical lamination method not using an adhesive such as a vapor deposition method or a sputtering method.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(11)特許出願公開番号

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルムのアルミニウム含有量が1-1000ppmであって、加熱処理を完了してなる接着性の改良された耐熱性フィルムの片面または両面に直接金属または金属酸化物を積層した積層体。

【請求項2】 耐熱性フィルムが、芳香族テトラカルボン酸残基と芳香族ジアミン残基とから形成されたポリイミドフィルムである請求項1記載の積層体。

【請求項3】 金属または金属酸化物の積層が蒸着法、スパッタリング法などの接着剤を使用しない物理化学的積層法によってなされた請求項1記載の積層体。

【請求項4】 耐熱性フィルムが、フィルム形成用ポリアミク酸溶液にアルミニウム化合物を添加して均一に溶解したドープ液をキャストした後加熱乾燥するか、ポリアミク酸溶液から得られた自己支持性フィルムにアルミニウム化合物を含む溶液を塗布した後乾燥して得られた、アルミニウム成分を含有する乾燥フィルムを加熱してイミド化を完了させて得られる、フィルム表面のアルミニウム含有量が1-1000ppmであるポリイミドフィルムである請求項1記載の積層体。

【請求項5】 金属薄膜をスパッタリング法、又は蒸着法を含め連続ロールでフィルムに処理して形成したものである請求項1記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、アルミニウムを含有するとともに高温加熱処理が完了してなる接着性を改良したポリイミドフィルムなどの耐熱性フィルムに金属または金属酸化物を直接積層した積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミドフィルムは、熱的性質および電気的性質に優れているため、電子機器類の用途に広く使用されている。しかし、ポリイミドフィルムは、通常電子分野で使用される接着剤では大きな接着強度が得られず、金属蒸着やスパッタリングして金属層を設けても剥離強度の大きな積層体を得られないという問題がある。

【0003】 このポリイミドフィルムの有する低い接着性を改良するために種々の試みがなされている。例えば、特開平4-261466号公報、特開平6-299883号公報、特表平7-503984号公報には、錫、ビスマスまたはアンチモニーの化合物を0.02-1重量%含んでいる接着性を改良したポリイミドフィルムが記載されている。しかし、これらのポリイミドフィルムは電気絶縁性などの電気特性が低下する恐れがある。また、特開昭59-86634号公報、特開平2-134241号公報には、ポリイミドフィルムのアラズマ放電処理による接着性の改良技術が記載されている。しかし、この放電処理では、ポリイミドフィルムの接着

性改良効果が不十分な場合があり、複雑な後処理工程が必要で生産性が低い。さらに、特開平1-214840号公報には、ポリイミドフィルムのアルミニウムキレート化合物膜形成による接着性改良技術が記載されている。しかし、上記公報によれば、接着性を発現した工程の後で高温加熱処理が必要であり、ポリイミドフィルムの一般的な電子機器分野には使用できない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、ポリイミドフィルムなどの耐熱性フィルムの有する熱的性質、物理的性質、さらに電気的性質などの優れた特性を保持したままで電子分野に使用可能であって、接着性の良好な耐熱性フィルムに金属または金属酸化物を直接積層した積層体を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、この発明は、フィルムのアルミニウム含有量が1-1000ppmであって、加熱処理を完了してなる接着性の改良された耐熱性フィルムの片面または両面に直接金属または金属酸化物を積層した積層体に関する。

【0006】 この発明における接着性の改良された耐熱性フィルムは、好適には、フィルム形成用ポリアミク酸溶液にアルミニウム化合物を添加して均一に溶解したドープ液をキャストした後加熱乾燥するか、ポリアミク酸溶液から得られた自己支持性フィルムにアルミニウム化合物を含む溶液を塗布した後乾燥して得られたアルミニウム成分を含有する乾燥フィルムを、420℃以上の温度で加熱してイミド化を完了させることによって、フィルムのアルミニウム含有量が1-1000ppmであるポリイミドフィルムとして得られる。

【0007】 前記のポリイミドフィルムを構成するポリイミドとしては、特に制限はなく、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとから得られる任意の芳香族ポリイミドが使用できる。これらの一部を脂環族テトラカルボン酸二無水物あるいは脂肪族ジアミンで置き換えたものも使用できる。また、これらの一部を4-アミノフタル酸、4-アミノ-5-メチルフタル酸、4-(3,3'-ジメチル-4-アニリノ)フタル酸などのアミノジカルボン酸で置き換えて反応させたものであってもよい。

【0008】 前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下単にs-BPDAと略記することもある）、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物（オキシジフタル酸二無水物）などが挙げられる。前記の芳香族ジアミンとしては、例えばパラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルが挙げられる。その一部を4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-

3

ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)アロパン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕アロパン、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロアロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、キシレンジアミンなどのジアミンによって置き換えられてもよい。

【0009】特に、ポリイミドとして、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとから得られるポリイミド、ピロメリット酸二無水物と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物との芳香族テトラカルボン酸成分とパラフェニレンジアミンまたはパラフェニレンジアミン(PPDと略記することもある)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADEと略記することもある)との芳香族ジアミン成分とから製造されるポリイミドが低熱線膨張係数(通常50-250℃の範囲で、 1×10^{-5} - 2×10^{-5} cm/cm/℃である)であるため好適に使用される。共重合体の場合、PPD/DADE(モル比)は100/0-15/85であることが好ましい。ポリイミドは、単独重合、ランダム重合、ブロック重合、あるいはあらかじめ2種類以上のポリアミック酸を合成しておきポリアミック酸溶液を混合し反応を完了させる、いずれの方法によっても達成される。また、耐熱性フィルムとして、ポリアミドイミドフィルムのように、アミド結合を有するフィルムも使用することができる。

【0010】前記の耐熱性フィルムのアリニウムの割合(アリニウム金属換算)は1-1000ppm、特に4-1000ppmであることが必要である。フィルム中のアリニウムの割合は、フィルム中での平均値を意味する。前記の耐熱性フィルムのアリニウムの量が1ppm以下では接着性の改良が十分ではなく、1000ppmより多い量ではむしろ耐熱性フィルムの機械的特性が低下し、接着性も範囲内の量のものより低下するので好ましくない。

4

【0011】前記の接着性の改良された耐熱性フィルムは、例えば、前記各成分を使用し、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の略等モル量を、有機溶媒中で反応させてポリアミック酸の溶液(均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい)とし、該ポリアミック酸の溶液にアリニウム化合物を添加して均一に溶解したドープ液を支持体にキャストした後に加熱乾燥した後支持体から剥離した乾燥フィルム、あるいはポリアミック酸溶液から得られた自己支持性フィルムにアリニウム化合物を含む溶液を塗布した後乾燥して得られたアリニウム成分を含有する乾燥フィルムを、420℃以上、特に430-520℃の温度で、好適には2-30分間程度加熱してイミド化を完了させてフィルムのアリニウム含有量が1-1000ppmである厚み7-125μm、好ましくは10-125μm、特に25-125μm程度のポリイミドフィルムを形成することによって接着性の改良されたポリイミドフィルムとして得ることが好ましい。

【0012】前記のアリニウム化合物としては、ポリアミック酸溶液に可溶性のアリニウム化合物を好適に使用することができる。これらのアリニウム化合物としては、例えば水酸化アリニウムや、アリニウムモノエチルアセテートジイソプロピレート、アリニウムジエチルアセテートモノイソプロピレート、アリニウムトリアセチルアセトネート、アリニウムトリエチルアセトアセテート、アリニウムイソプロピレート、アリニウムブチレート、アリニウムオキサライドオクチレートトリマー、アリニウムオキサライドステアレートトリマー、アリニウムオキサライドイソプロポキサライドトリマー、アリニウムオキサライドラウレートトリマーなどの有機アリニウム化合物が挙げられ、特に有機アリニウム化合物としてはアリニウムトリアセチルアセトネートが好ましい。

【0013】前記の方法において、自己支持性フィルムにアリニウム化合物を含む溶液を塗布する場合には、塗布するアリニウム化合物の濃度は0.01-5重量%程度、特に0.02-5重量%程度であることが好ましい。前記の塗布液に使用する溶媒としては、特に制限はなく、アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒を使用することができる。

【0014】前記の自己支持性フィルムは、例えば前記の酸成分およびジアミン成分を有機溶媒中、約100℃以下、特に20-60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用し、そのドープ液を支持体に流延し、70-200℃程度に乾燥して薄膜を形成し、支持体から剥離して得ることができる。この剥離を容易に行うことができるように、有機リン化合物、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル、アルキルリン酸エステル塩

等をポリアミック酸重合時に固形分（ポリマー）濃度に対して0.05～1%の範囲で添加することができる。

【0015】前記のポリアミック酸製造に使用する有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタムなどが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】また、前記のイミド化促進の目的で、原料溶液中に塩基性有機化合物を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、トリエチルアミン等をポリアミック酸重合時に固形分濃度に対して0.1～10重量%の割合で使用することができる。

【0017】この発明の金属または金属酸化物の積層体は、前記耐熱性フィルム、好適には前記ポリイミド製のフィルム（板やその他の種々の形状の成形体であってもよい）であって、アルミニウムを1～1000ppm含有し加熱処理を完了した接着性の改良されたポリイミドフィルム等の耐熱性フィルム、成形体の片面あるいは両面に、直接金属または金属酸化物を、蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などの接着剤を使用しない積層法によって積層することによって得られる。

【0018】前記の金属または金属酸化物蒸着の積層は、例えば、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などの物理化学的な蒸着法によって特に好適に行うことができる。蒸着法としては、真空度が、 10^{-7} ～ 10^{-2} Torr程度であり、蒸着速度が50～500Å/秒程度であって、さらに、蒸着基板（フィルム）の温度が20～600℃程度であることが好ましい。スパッタリング法において、特にRFマグネットスパッタリング法が好適であり、その際の真空度が1Torr以下、特に 10^{-3} ～ 10^{-2} Torr程度であり、基板温度が200～450℃であって、その層の形成温度が0.5～500Å/秒程度であることが好ましい。

【0019】得られる金属または金属酸化物層（膜）の厚みは通常1μm以下程度であり、この上に好適にはより肉厚の膜を形成する。その厚みは、約1～40μm程度であることが好ましい。

【0020】金属膜または金属酸化物膜の材質としては、銅または銅合金、アルミニウム、錫、銅合金、パラジウムなどの金属やこれら金属酸化物が好適である。下地層としてクロム、チタン、パラジウムなどを使用し、表面層として銅を使用してもよい。また、このようにして得られた金属または金属酸化物に金属メッキ層を形成してもよく、その金属メッキ層の材質としては、銅、銅合金、銀などが挙げられ、金属メッキ層の形成方法としては、無電解メッキ法あるいは電解メッキ法のいずれで

もよい。また、前記のスパッタ・蒸着法を含めて金属薄膜形成を連続ロールで行うことが好ましい。

【0021】この発明によって得られる積層体は簡単な操作によって、ポリイミドフィルムなどの耐熱性フィルム自体の物性を維持し、良好な接着強度を有しているので、電子分野の材料として好適に使用することができる。

【0022】

【実施例】以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。熱膨張係数は昇温速度10℃/分にて測定した。ポリイミドフィルム中のアルミニウム含量は次に示すICP発光分析で測定した。フィルム試料（約1g）を燃焼炭化・灰化後酸溶解し、ICP発光分析法（プラズマ励起発光分光分析法）により、（株）京都光研製の分析装置（UOP-1MARK-2型）を用いて定量した。

【0023】実施例1-2

ポリイミドフィルム形成用ドーブの合成

攪拌機、窒素導入管および還流管を備えた300mlガラス製反応容器に、N、N-ジメチルアセトアミド183gおよび0.1gのリン酸化合物（セパール365-100 中京油脂株式会社製）を加え、攪拌および窒素流通下、パラフェニレンジアミン10.81g（0.1000モル）を添加し、50℃に保温し完全に溶解させた。この溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.229g（0.09935モル）を発熱に注意しながら除々に添加し、添加終了後50℃に保ったまま5時間反応を続けた。この後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸2水和物0.2381g（0.00065モル）を溶解させた。得られたポリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃における溶液粘度は約1500ポイズであった。このドーブから別途製造したポリイミドフィルムの単一の層（50μm）として50～200℃での熱膨張係数は 1.5×10^{-5} cm/cm/℃であった。

【0024】前記のポリアミック酸溶液をガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がしてフレーム上に拘束して、表1に示した濃度のアルミニウムトリアセチルアセトナートのトルエン溶液を塗布した後、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50μmのポリイミドフィルムを得た。

【0025】積層体の製造

ポリイミドフィルム表面（有機アルミニウム化合物塗布面）を通常の清浄化処理した後、電子ビーム蒸着法によって銅薄膜を形成した。ホルダーサイズに切り出したフィルムを蒸着装置内に設置後、基板温度150℃、真空度 2×10^{-4} Pa以下、原料銅純度4N、蒸着速度約10～25オングストローム/秒の条件で0.2μmの厚みの銅膜を堆積した。さらに、その上に電解メッキで1

0 μ mの銅層を形成した。この積層体について、2規定の塩酸で5分間浸漬後、T-ピール強度(25℃)を測定した。結果をまとめて表1に示す。

【0026】実施例3

前記のポリアミック酸溶液中に表1に示す量の水酸化アルミニウムを添加して均一に溶解したドーブをガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がしてフレーム上に拘束して、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50 μ mのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、実施例1と同様にして積層体を得た。結果をまとめて表1に示す。

【0027】実施例4-5

前記のポリアミック酸溶液をガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がしてフレーム上に拘束して、表1に示した濃度のアルミニウムキレート化合物(川研ファインケミカル株式会社製、ALCH)のDMAc溶液を塗布した後、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50 μ mのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、実施例1と同様にして積層体を得た。結果をまとめて表1に示す。

【0028】実施例6

前記のポリアミック酸溶液中に表1に示す量の水酸化アルミニウムを添加して均一に溶解したドーブをガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がしてフレーム上に拘束して、表1に示した濃度のアルミニウムトリアセチルアセトナートのトルエン溶

液を塗布した後、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50 μ mのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、実施例1と同様にして積層体を得た。結果をまとめて表1に示す。

【0029】実施例7

前記のポリアミック酸溶液をガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がしてフレーム上に拘束して、表1に示した濃度のアルミニウムキレート化合物(川研ファインケミカル株式会社製、ALCH)のDMAc溶液を塗布した後、200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み25 μ mのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、実施例1と同様にして積層体を得た。結果をまとめて表1に示す。

【0030】また、各実施例で得られたポリイミドフィルムについて、引張強度、伸び、耐屈曲性、電気絶縁性を確認したところ従来公知のポリイミドフィルムとほぼ同等であった。

【0031】比較例1

ポリアミック酸溶液をガラス基板上に流延塗布し、150℃で10分間乾燥し、基板から剥がしてフレーム上に拘束して200℃で3分間、300℃で3分間、480℃で4分間熱処理して厚み50 μ mのポリイミドフィルムを得た。このフィルムを使用し、実施例1と同様にして積層体を得た。結果をまとめて表1に示す。

【0032】

【表1】

	フィルム の厚み μm	添加した 水酸化アルミ ニウム量 (対固形分) 重量ppm	塗布液 アルミニウム 化合物濃度 重量%	フィルムのアルミ ニウム濃度 (積層面) ppm	蒸着法に る積層体 ピール強 kg/cm
1	50	—	2	600 (塗布面)	2.5
実2	50	—	1.75	510 (塗布面)	2.0
3	50	10	—	4 (B面)	1.6
施4	50	—	2 (dip)	500 (塗布面)	2.0
5	50	—	3 (dip)	730 (塗布面)	2.0
例6	50	10	0.2	65 (塗布面)	2.0
7	25	—	3.0	700 (塗布面)	2.2
比 較 例	50	—	—	0.1	×

a) dip: 塗布をドブづけで行った。

b) B面: 流延時の基板面 (なお、A面: 流延時のフリー面)

c) ×: 2規定塩酸に浸漬中に剥離

【0033】実施例8-12

固形分 (ポリアミック酸) に対して3重量%の1, 2-ジメチルイミダゾールを添加した (実施例8-11) あるいは添加しない (実施例12) ポリアミック酸溶液を使用し、有機アルミニウム化合物塗布液としてアルミニウムトリアセチルアセトナートのトルエン溶液に代えて、表2に示す塗布液 (塗布液①、塗布液②、塗布液③、あるいは塗布液④) とした他は実施例1に記載の方法と同様にして、アルミニウムを含有する厚み50 μm のポリイミドフィルムを得た。実施例8で得られたフィルムは、ASTM D-882で測定した弾性率が730 kg/mm^2 、引張強度が35 kg/mm^2 、伸びが40%であった。また、他の実施例 (9-12) で得られたフィルムもほぼ同じ物性を示した。このようにして得られたフィルムの有機アルミニウム化合物塗布面を、常法により蒸着またはスパッタ加工し、さらにその上に電解メッキして10 μm の銅層を形成した。これらの積層体について、実施例1と同様にして評価した。また、これらの操作を連続ロールで行ない良好な結果が得られることを確認した。各例において、1, 2-ジメチルイ*

*ミダゾール添加/スパッター電解メッキの組み合わせが、表面の均一性が最も良好であった。結果をまとめて表2に示す。

30 【0034】表2に於ける塗布液①、塗布液②、塗布液③、あるいは塗布液④は次の有機アルミニウム化合物溶液を意味する。

塗布液①: アルミニウムオキシサイドステアレートトリマー (川研ファインケミカル株式会社製、アルゴマー100S) の0.5%キシレン溶液

塗布液②: アルミニウムオキシサイドステアレートトリマーの0.05%キシレン溶液

塗布液③: アルミニウムオキシサイドオクチレートトリマー (川研ファインケミカル株式会社製、アルゴマー800A) の0.5%2-プロパノール溶液

40 塗布液④: アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート (川研ファインケミカル株式会社製、ALCH) の3%n-ジメチルアセトアミド (DMAc) 溶液

【0035】

【表2】

11

12

	塗布液の種類	銅の積層方法	フィルムのア ルミ ニウム濃度 (積層面) p p m	銅／フィル ムのTビー ル強度 k g / c m
実 施 例	8 塗布液①	蒸着後電解メッキ	130	1.2
	9 塗布液②	蒸着後電解メッキ	15	1.3
	10 塗布液③	蒸着後電解メッキ	140	1.0
	11 塗布液④	スパッタ後電解メ ッキ	750	2.0*
	12 塗布液④	スパッタ後電解メ ッキ	750	2.0*

2. 0*: PCT (121℃水蒸気中処理) 15時間後、塩酸に浸漬後のビ
ール強度

【0036】

* イルムの金属または金属酸化物積層体を得ることができる。

【発明の効果】この発明によれば、簡単な操作によって、接着強度の大きい金属または金属酸化物の耐熱性フ*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

FI

C O 8 K 3/08

C O 8 K 3/08

C O 8 L 79/08

C O 8 L 79/08

// B 2 9 K 77:00

$$\mathbf{z}$$

505:02

B 2 9 L 7:00

(72)発明者 阿武 俊彦

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内